

PAT-NO: JP353087972A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 53087972 A
TITLE: OZONE REMOVING METHOD

PUBN-DATE: August 2, 1978

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISHINO, HIROSHI	
SUZUKI, MASAYUKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKEDA CHEM IND LTD	N/A

APPL-NO: JP52002673

APPL-DATE: January 12, 1977

INT-CL B01 D 053/34 , B01 J 021/18 , B01 J 023/34 , C01 B
(IPC): 013/00

US-CL-CURRENT: 423/210 , 423/219

ABSTRACT:

PURPOSE: To decompose O₃ in O₃-contg. gas with high efficiency by contacting the gas with a catalyst of high activity and long life obtd. by supporting activated manganese oxide or the oxide and one or more kinds of alkali(earth)metals as second components on activated carbon.

COPYRIGHT: (C)1978,JPO&Japio

公開特許公報

昭53—87972

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)8月2日
B 01 D 53/34 // 1 0 1 13(7) A 11 7305—4A
B 01 J 21/18 13(9) G 11 6703—4A 発明の数 2
B 01 J 23/34 14 B 5 6579—41 審査請求 未請求
C 01 B 13/00

(全 4 頁)

⑭オゾンの除去方法

⑦発明者 鈴木正之

京都府相楽郡木津町相楽川の尻
27番地23

①特 願 昭52—2673

②出 願 昭52(1977)1月12日

⑧出 願 人 武田薬品工業株式会社

③発明者 西野博

大阪市東区道修町2丁目27番地

大阪市港区築港3丁目2—308
号

⑨代理人 弁理士 松居祥二

明 細 書

1. 発明の名称

オゾンの除去方法

2. 特許請求の範囲

(1) 活性化マンガンを担持せしめた活性炭にオゾン含有ガスを接触させることを特徴とするオゾンの除去方法。

(2) 第2成分としてアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の1種または2種以上を担持せしめた活性炭を用いる特許請求の範囲第1項記載の除去方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はオゾン含有ガス中のオゾンを効率よく除去する方法に関する。

強力な酸化力を有するオゾンは上水の浄化、殺菌、工場排水の処理、下水処理、排煙脱硝、各種の悪臭除去などに幅広く利用されている。

一般にオゾンは空気あるいは酸素を原料として簡単な操作で製造されることが、水中のフェノール、シアノなど、さらには大気中の悪臭成分である

酸化水素、メルカプタン類など、あるいは排煙中の窒素酸化物などとの反応性に富むことなどを考慮すれば、今後各分野でのオゾン利用はさらに増加することは明白である。

通常オゾンが関与するシステムでは酸化反応を完全に行なわせるために過剰のオゾンを使用しなければならない。その結果、未反応のオゾンが排出される。

周知のごとくオゾンは大気汚染、いわゆるオキシダント生成物質であり人体に及ぼす悪影響はもちろん、農作物においては葉緑体の破壊、同化作用の抑制などによる被害も大きく、二次公害防止の面からこの余剰オゾンを除去しなければならない。このため、高性能かつ経済的な排オゾン処理方法の早期開発が切望され、今日までに活性炭法、熱分解法、吸収法などが提案されている。熱分解法は重油、軽油などのバーナーによりオゾンを熱分解する方法であり、300～400℃の分解炉へオゾン含有ガスを導入してオゾンを分解する方法である。通常、ガス中のオゾン濃度は小

さく、したがってこの方法では大量の空気を加温しなければならず経済的ではない。

薬液吸収法は第1鉄塩、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダなどの還元剤水溶液、または苛性ソーダなどのアルカリ水溶液にオゾン含有ガスを導入してオゾンを吸収する方法である。この方法では、薬品の補充、オゾンの吸収に伴う薬液組成の変化によつて吸収能が低下すること、ガス中のオゾン濃度の変化に対応できないこと（オゾン含有ガスの負荷変動に対する追従性が悪い）、排液処理などが問題である。活性炭法は粒状活性炭層へオゾン含有ガスを導入して、活性炭表面で酸素に分解する方法である。この方法はオゾン含有ガスの負荷変動に対する追従性に優れ、しかも常温において極めて低濃度のオゾンをも分解除去し得るなどの長所を有するが、活性炭層の通気圧損失が大きい、活性炭が酸化されて消失するのでそれを補充する必要があるなどの短所がある。

活性炭によるオゾンの分解機構は複雑であるが一応活性炭の(1)オゾン吸着作用（狭義）、(2)オゾ

ン分解触媒作用、(3)オゾンが分解してできた酸素原子と活性炭との化学反応（燃焼）の三つの作用に大別される。従来から活性炭によるオゾン処理では、活性炭1 gr.に対して約5 gr.のオゾンを処理できるとされていたが、上述のごとき3つの作用が複雑に絡み合っているうえに活性炭とオゾンとの接触条件がこれらの作用に大きく影響するので、一概にそれらの作用の量論関係で活性炭のオゾン分解機構を説明し得ない。

本発明者らは、特に常温における化学現象に着目し、研究をおこなつたところ、常温のような比較的低温においてはオゾンの活性炭への吸着作用がオゾン分解活性および活性炭寿命に最も大きく関与していることを知見した。すなわち比較的低温においては触媒作用と並行してかなりの割合でオゾンが活性炭に吸着される。この吸着されたオゾンが速やかに分解して脱離すれば活性点がつぶされることなく従つて失活することはないが、オゾンの強い酸化力のために、活性炭表面に C_mO_n （ $m/n:1\sim2$ ）なる炭素と酸素の複合体が形

- 3 -

成され、これが脱離せず徐々に活性炭表面に蓄積し、活性点を取つためにオゾン分解活性が低下することがわかつた。本発明者らは、このような新知見を基にして、更に研究をした結果、活性炭化マンガンを持せしめた活性炭を用いるとその表面でガス中のオゾンが極めて効果的に分解されること、さらには第2成分としてアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のうち1種または2種以上を持せしめた活性炭は高い分解性能を与え、しかも活性炭の寿命が従来の活性炭のそのの3～4倍に増大することを知見した。この新知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は活性炭化マンガンを持せしめた活性炭にオゾン含有ガスを接触させることを特徴とするオゾンの除去方法である。

本発明で用いられる活性炭は木炭、コークス、ヤシガラなどを原料として通常の方法により賦活されたものであれば、如何なるものでもよく、その比表面積は、約700～2000 m^2/g のものが好ましい。

- 5 -

- 4 -

その形状は粒状、破砕状など如何なるものでもよい。特にヤシガラを原料とした破砕状の活性炭が好ましい。本発明では、この活性炭に活性炭化マンガンを持持させる。ここで、活性炭化マンガンとは、分子式 MnO_x （ $x=1.3\sim2.0$ ）で表わされるもので、たとえばマンガンの塩化物、硝酸塩、酢酸塩、チオシアン酸塩、リン酸塩、炭酸塩などのマンガン化合物を活性炭に持持させた後、たとえば窒素、炭酸ガス、ヘリウムなどの不活性ガス気流下で約100～500℃、好ましくは約150～250℃で熱処理をおこなうことによつて得られる。

活性炭化マンガンの持持量は、Mnとして約0.1～10重量％、特に約0.5～5重量％が好ましい。

活性炭化マンガンを持持させる手段は、如何なるものでもよく、たとえば(1)水溶性のマンガン化合物を用いる場合は水に溶解した後、この溶液を活性炭に含浸せしめ、乾燥、焼成する手段、(2)水に難溶性のマンガン化合物を用いる場合は活性炭

- 6 -

-344-

の製造工程において活性炭の原料中にマンガンを配合する手段などがあげられる。

活性酸化マンガンを以外に、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の一種または二種以上を担持させてもよい。アルカリ金属を担持させる場合は、たとえば、ナトリウム、カリウムなどの水酸化物や硝酸塩などを水に溶解した後、この溶液を活性炭に含浸せしめ、乾燥、焼成すればよい。アルカリ土類金属を担持させる場合は、たとえばカルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムなどの塩化物、臭化物、硫化物もしくは硝酸塩を水に溶解した後、前記(1)の手段に準じて活性炭に担持させる。前記元素の炭酸塩、硝酸塩、弗化物またはリン酸塩を用いる場合は、前記(2)の手段にしたがつて、活性炭原料中にこれらの化合物を配合することによつて担持される。担持量は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属元素の量をMとし、活性酸化マンガンの量をMnとすると、MnとMの和が約10重量%をこえないようにすることが好ましい。

- 7 -

BET表面積1050m²/g、粒度9~14メッシュの破碎状ヤシガラ活性炭に3重量%の硝酸マンガンを水溶液を散布して200℃の窒素気流中で約1時間の熱処理を施してMnとして1重量%を含む活性炭を製造した。このようにして得られた活性酸化マンガンを担持した活性炭を使用してオゾン分解の活性試験を以下の条件で行ない第1表に示す結果を得た。

触媒層：0.65cmφ×4.5cm（容積1.5ml）

反応温度：25℃

全ガス流量：1.0ℓ/min.

ガス組成：オゾン80ppmを含有する相対湿度50%の空気

実施例 2

BET表面積1050m²/g、粒度9~14メッシュの破碎状ヤシガラ活性炭に3重量%の酢酸マンガンをおよび1重量%の塩化マグネシウムを含む水溶液を散布して200℃の窒素気流中で約1時間の熱処理を施してMnとして0.7重量%、Mgとして0.2重量%を含む活性炭を製造した。

- 9 -

このようにして製造された活性炭にオゾン含有ガスを接触させる。オゾン含有ガス中のオゾン含有量は如何なる濃度のものでもよいが、特に約1ppm~10,000ppmが好ましい。接触温度はできるだけ低いことが好ましく、特に約0~60℃が好ましい。接触時間は通常1/10~20秒程度、特に1/5~10秒程度が好ましい。ガスを活性炭に接触させる場合、たとえば固定床、移動床または流動床、スラリー方式、バッチ式の接触脱着法などの公知の手段によりおこなわれる。

本発明で用いられる活性炭は従来のものに比べて高活性で、しかも長寿命であるため、従来の活性炭と比べてその使用量は1/3~1/4程度でよい。したがって、本発明によれば活性炭充填塔は小型化され、活性炭充填層の通気抵抗は小さくなる。このため、装置の建設費の低減や運転費の縮小などが可能で経済的に極めて有利な方法である。

以下に実施例ならびに比較例をあげ、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

- 8 -

このようにして得られたマンガンをおよびマグネシウムを担持した活性炭を使用してオゾン分解の活性試験を実施例1と同様に行ない第1表に示す結果を得た。

比較例 1

BET表面積1050m²/g、粒度9~14メッシュの破碎状ヤシガラ活性炭を110℃の窒素雰囲気中で約1時間乾燥した後、オゾン分解の活性試験を実施例1と同様に行ない第1表に示す結果を得た。

第1表 オゾン分解性能

		オゾン分解率(%)			
		10時間後	20時間後	30時間後	40時間後
実施例 1	活性炭にMn 1.0(重量%)を担持	100	100	80	70
実施例 2	活性炭にMn 0.7(重量%)、Mg 0.2(重量%)を担持	100	100	100	94
比較例 1	活性炭のみ	50	46	43	40

- 10 -

実施例 3

石炭原料の活性炭の製造に際して原料中に硝酸マンガンと炭酸カルシウムを添加して、通常の製造方法によつてMnとして0.2重量％、Caとして1.9重量％を含むBET表面積1200 m^2/g 、粒度4～6メツシユの活性炭を製造した。このようにして得られたマンガンおよびカルシウム担持活性炭を粒度8～16メツシユに破碎してオゾン分解の活性試験を以下の条件で行ない第2表に示す結果を得た。

触媒層：0.65 $\text{cm} \phi \times 9.0\text{cm}$ （容積3.0 ml ）

反応温度：25 $^{\circ}\text{C}$

全ガス流量：1.0 l/min

ガス組成：オゾン40ppmを含有する相対湿度50％の空気

実施例 4

BET表面積1260 m^2/g 、粒度4～6メツシユの空気浄化用ヤシガラ活性炭の市販品を8～16メツシユに破碎して、硝酸マンガンを2重量％と硝酸ナトリウム1重量％含む水溶液に約10

時間浸漬して液を分離した後、窒素気流中150 $^{\circ}\text{C}$ の温度で約1時間熱処理を施してMnとして0.8重量％、Naとして0.5重量％を含む活性炭を製造した。このようにして得られたマンガンおよびカリウムを担持した活性炭を使用して実施例3と同様にオゾン分解の活性試験を行ない第2表に示す結果を得た。

比較例 2

BET表面積1260 m^2/g 、粒度4～6メツシユの空気浄化用ヤシガラ活性炭の市販品を8～16メツシユに破碎して、これを使用して実施例3と同様にオゾン分解の活性試験を行ない第2表に示す結果を得た。

比較例 3

BET表面積225 m^2/g 、平均粒径2 μm のシリカアルミナの市販品に5重量％の過マンガン酸カリウムを含む水溶液を散布して250 $^{\circ}\text{C}$ の窒素気流中で約1時間の熱処理を施してMnとして1.2重量％、Kとして0.7重量％を含むマンガンおよびカリウム担持シリカアルミナを製造した。

- 11 -

このようにして得られたシリカアルミナを使用し、て実施例3と同様にオゾン分解の活性試験を行ない第2表に示す結果を得た。

第2表 オゾン分解性能

		オゾン分解率(%)			
		100 時間後	200 時間後	300 時間後	400 時間後
実施例 3	活性炭にMn 0.2(重量％)、Ca 1.9(重量％)を担持	100	100	100	92
実施例 4	活性炭にMn 0.8(重量％)、Na 0.5(重量％)を担持	100	100	100	100
比較例 2	活性炭のみ	100	56	43	25
比較例 3	シリカアルミナにMn 1.2(重量％)、K 0.7(重量％)を担持	13	3	0	—

上表から、本発明に用いられる活性炭はオゾン含有ガス中のオゾンを高度に分解する能力をもち、長寿命であることが明らかである。

代理人 井理士 松 居 祥 二



- 13 -

- 346 -